©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen.

Von **Ludwig Boltzmann** in Graz.

Nach der mechanischen Wärmetheorie erfährt jedes Gasmolekül während der weitaus grössten Zeit seiner Bewegung von allen übrigen keine merkliche Einwirkung; sein Schwerpunkt bewegt sich daher geradlinig und gleichförmig im Raume fort. Nur sobald sich zwei Moleküle zufällig sehr nahe kommen, wirken sie mit gewissen Kräften auf einander, so dass jedes auf den Bewegungszustand des andern einen verändernden Einfluss ausübt. Die verschiedenen Moleküle des Gases werden daher alle möglichen Bewegungszustände durchlaufen und es ist klar, dass es von der höchsten Wichtigkeit ist, die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Bewegungszustände zu kennen. Will man die mittlere lebendige Kraft, das mittlere Potentiale, den mittleren Weg etc. eines Moleküls berechnen, so braucht man dazu immer jene Wahrscheinlichkeit. So lange dieselbe also unbekannt ist, können höchstens beiläufige Werthe jener Grössen gemuthmasst werden, an eine exacte Bestimmung derselben aber ist nicht zu denken. Für den Fall, dass jedes Gasmolekül ein einziger materieller Punkt ist, hat Maxwell die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände bestimmt (phil. mag. march. 1868). In diesem Falle ist der Zustand eines Moleküls vollständig bestimmt, sobald man Grösse und Richtung seiner Geschwindigkeit kennt. Und da selbstverständlich jede Geschwindigkeitsrichtung im Raume gleich wahrscheinlich ist, so braucht man nur mehr die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Grössen der Geschwindigkeit zu kennen. Wenn nun die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit N heisst, so fand Maxwell, dass die Anzahl jener Moleküle in der Volumeinheit, deren Geschwindigkeit zwischen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

c und $c + dc$ liegt, gleich ist $4\sqrt{\frac{h^3}{\pi}} N e^{-hc^2} c^2 dc$, wobei h eine die Temperatur bestimmende Constante ist. Wir wollen uns des Ausdruckes bedienen: hiedurch ist die Vertheilung der Geschwindigkeiten unter den Molekülen bestimmt, d. h. es ist bestimmt, wie vielen Molekülen eine Geschwindigkeit zwischen Null und dc, wie vielen eine Geschwindigkeit zwischen dc und $2dc$, $2dc$ und $3dc$, $3dc$ und $4dc$ u. s. f. bis ins Unendliche zukommt.

Die in der Natur vorkommenden Gasmoleküle sind jedoch sicher keine einzelnen materiellen Punkte. Wir kommen offenbar der Wahrheit näher, wenn wir sie als Systeme mehrerer materieller Punkte (der sogenannten Atome) auffassen, welche durch gewisse Kräfte zusammengehalten werden. Es ist dann der Zustand eines Moleküls in einem bestimmten Zeitmomente keineswegs mehr durch eine einzige Variable bestimmt, sondern derselbe hängt von mehreren Variablen ab. Um den Zustand eines Moleküls zu einer gewissen Zeit t zu definiren, denken wir uns 3 auf einander senkrechte Richtungen ein für allemal fix im Raume angenommen. Wir ziehen durch den Punkt, an dem sich der Schwerpunkt unseres Moleküls zur Zeit t befindet, 3 rechtwinklige Coordinatenaxen parallel jenen 3 Richtungen und bezeichnen die Coordinaten der materiellen Punkte unseres Moleküls bezüglich jener Axen zur Zeit t mit $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \zeta_2 \ldots \xi_{r-1}, \eta_{r-1}, \zeta_{r-1}$. Die Anzahl der materiellen Punkte unseres Moleküls, welche wir immer seine Atome nennen wollen, sei r. Die Coordinaten des $r$ten Atoms sind durch die der $r-1$ übrigen bestimmt, da der Schwerpunkt Coordinatenanfangspunkt ist. Ferner sei c_1 die Geschwindigkeit des 1. Atoms, u_1, v_1, w_1 ihre Componenten in der Richtung der Coordinatenaxen; dieselben Grössen sollen für das 2. Atom mit c_2, u_2, v_2, w_2; für das 3. Atom mit c_3, u_3, v_3, w_3 u. s. f. bezeichnet werden. Dann ist der Zustand unseres Moleküls zur Zeit t bestimmt, wenn wir die Werthe der $6r-3$ Grössen $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2 \ldots \zeta_{r-1}, u_1, v_1, w_1, u_2 \ldots w_r$ zu dieser Zeit kennen. Die Coordinaten des Schwerpunktes unseres Moleküls bezüglich der fixen Coordinatenaxen bestimmen nicht den Zustand, sondern blos die Lage unseres Moleküls. Wir wollen nun zur Abkürzung immer sagen, ein Molekül befinde sich in einem gewissen Raume, wenn sich sein Schwerpunkt in jenem

Raume befindet, und nehmen an, dass sich an allen Stellen des Gases durchschnittlich NMoleküle in der Volumeinheit befinden. Von diesen NMolekülen wird zu einer bestimmten Zeit t nur ein sehr kleiner Theil dN so beschaffen sein, dass gleichzeitig die Coordinaten

des 1. Atoms zwischen

$$\xi_1 \text{ und } \xi_1+d\xi_1,\ \eta_1 \text{ und } \eta_1+d\eta_1,\ \zeta_1 \text{ und } \zeta_1+d\zeta_1,$$

die des 2. Atoms zwischen

$$\xi_2 \text{ und } \xi_2+d\xi_2,\ \eta_2 \text{ und } \eta_2+d\eta_2,\ \zeta_2 \text{ und } \zeta_2+d\zeta_2,$$

die des $r-1$ten Atoms zwischen

$$\xi_{r-1} \text{ u. } \xi_{r-1}+d\xi_{r-1},\ \eta_{r-1} \text{ u. } \eta_{r-1}+d\eta_{r-1},\ \zeta_{r-1} \text{ u. } \zeta_{r-1}+d\zeta_{r-1},$$

ferner die Componenten der Geschwindigkeit

für das 1. Atom zwischen

$$u_1 \text{ und } u_1+du_1,\ v_1 \text{ und } v_1+dv_1,\ w_1 \text{ und } w_1+dw_1,$$

für das 2. Atom zwischen

$$u_2 \text{ und } u_2+du_2,\ v_2 \text{ und } v_2+dv_2,\ w_2 \text{ und } w_2+dw_2,$$

für das $r$te Atom zwischen

$$u_r \text{ und } u_r+du_r,\ v_r \text{ und } v_r+dv_r,\ w_r \text{ und } w_r+dw_r$$

liegen. Ich will diese Moleküle Kürze halber als diejenigen bezeichnen, deren Zustand zwischen den Grenzen (A) liegt. Es ist dann zunächst offenbar:

$$dN=f(\xi_1, \eta_1 \ldots \zeta_{r-1}, u_1, v_1 \ldots w_r)\, d\xi_1 d\eta_1 \ldots d\zeta_{r-1}\, du_1 dv_1 \ldots dw_r.$$

Die Function f will ich als die Function bezeichnen, welche die Vertheilung der Bewegungszustände unter den Gasmolekülen zur Zeit t bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände der Moleküle wäre bekannt, wenn wir wüssten, welchen Werth diese Function für jedes Gas annimmt, wenn dasselbe längere Zeit bei constanter Temperatur und Dichte ruhend erhalten wurde. Für Gase mit einatomigen Molekülen fand Maxwell, dass die Function f dann den Werth $4\sqrt{\frac{h^3}{\pi}}Ne^{-hc^2}c^2dc$ annimmt. Die Bestimmung dieser Function für Gase mit mehratomigen Molekülen scheint sehr schwierig, da man schon für einen Complex von 3 Atomen die Bewegungsgleichungen nicht zu integriren vermag. Trotzdem werden wir sehen, dass sich aus den blossen Bewegungsgleichungen, ohne deren Integration, ein

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Werth für die Function f auffinden lässt, welcher durch die Bewegung der Moleküle während beliebiger Zeit nicht verändert wird und daher mindestens eine mögliche Vertheilungsweise der Zustände unter den Molekülen darstellt. Dass der Werth, welcher der Function f in Gasen zukommt, aus den blossen Bewegungsgleichungen ohne deren Integration erschlossen werden könne, ist übrigens nicht so unerwartet, als es auf den ersten Blick scheint. Denn die grosse Regelmässigkeit, welche die Wärmeerscheinungen zeigen, lässt vermuthen, dass f gewisse allgemeine, von der speciellen Natur jedes Gases unabhängige Eigenschaften besitzen muss; und gerade derartige allgemeine Eigenschaften lassen sich ja oft schon aus der allgemeinen Form der Bewegungsgleichungen mit Leichtigkeit ableiten, selbst wenn deren vollständige Integration in speciellen Fällen unübersteigliche Schwierigkeiten bietet.

Wir können uns zu Anfang der Zeit die Bewegungszustände ganz beliebig unter den Molekülen vertheilt, d. h. der Function f jeden beliebigen Werth ertheilt denken. Mit wachsender Zeit wird sich der Zustand jedes Moleküls, sowohl durch die Bewegung seiner Atome während seines geradlinigen Fortfliegens, als auch durch seine Zusammenstösse mit den übrigen Molekülen, beständig verändern; es wird sich daher im Allgemeinen auch die Form der Function f verändern, bis diese Function endlich einen Werth angenommen hat, der durch die Bewegung der Atome und die Zusammenstösse der Moleküle nicht mehr weiter verändert wird. Wenn dies eingetreten ist, wollen wir sagen, die Moleküle befinden sich bei dieser Vertheilung der Zustände im Wärmegleichgewicht. Es wird sich daher zunächst darum handeln, einen solchen Werth für die Function f zu finden, welcher durch die Zusammenstösse nicht weiter verändert wird. Zu diesem Zwecke wollen wir, um sogleich den allgemeinsten Fall zu betrachten, annehmen, wir hätten es mit einem Gasgemische zu thun. Von einer der gemischten Gasarten (der Gasart G) seien N Moleküle in der Volumeinheit. Davon soll zu einer gewissen Zeit t der Zustand von dN Molekülen zwischen den Grenzen A) liegen. Dann ist nach dem früheren:

$$(1)\quad dN = f(\xi_1, \eta_1 \ldots \xi_{r-1}, u_1, v_1 \ldots w_r) d\xi_1 d\eta_1 \ldots d\xi_{r-1} du_1 dv_1 \ldots dw_r$$

Die Function f bestimmt uns die Vertheilung der Zustände unter den Molekülen der Gasart G zur Zeit t vollständig. Wir lassen nun eine gewisse Zeit δt vergehen. Zur Zeit $t+\delta t$ wird die Vertheilung der Zustände im allgemeinen eine andere geworden sein, daher die Function f einen andern Werth besitzen, den ich mit f_1 bezeichne, so dass also zur Zeit $t+\delta t$ die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren Zustand zwischen den Grenzen (A) liegt, gleich

$$f_1(\xi_1, \zeta_1 \ldots w_r) d\xi_1 d\eta_1 \ldots dw_r \qquad (2)$$

ist.

1. Bewegung der Atome in den Molekülen.

Nehmen wir zuerst an, während der Zeit δt sei keines unserer Moleküle mit irgend einem anderen im Zusammenstosse begriffen. Dann sind zwischen den r Atomen eines jeden Moleküls blos innere Kräfte thätig. Wir können daher die Bewegungsgleichungen, welche zwischen den Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten jener r Atome bestehen, in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned} &\frac{d\xi_1}{dt} = \varkappa_1, \quad \frac{d\eta_1}{dt} = \varkappa_2, \quad \frac{d\zeta_1}{dt} = \varkappa_3, \quad \frac{d\xi_2}{dt} = \varkappa_4 \ldots \frac{d\zeta_{r-1}}{dt} = \varkappa_{3r-3} \\ &\frac{du_1}{dt} = \lambda_1, \quad \frac{dv_1}{dt} = \lambda_2, \quad \frac{dw_1}{dt} = \lambda_3, \quad \frac{du_2}{dt} = \lambda_4 \quad \ldots \frac{dw_r}{dt} = \lambda_{3r} \end{aligned} \qquad (3)$$

Es ist klar, dass die Differentialquotienten der Coordinaten $\xi_1, \eta_1 \ldots$ nach der Zeit t blos Functionen der Geschwindigkeitscomponenten sind, die Grössen $\varkappa_1, \varkappa_2 \ldots \varkappa_{3r-3}$ sind also blos Functionen von $u_1, v_1, w_1, u_2 \ldots w_r$. Die Differentialquotienten von $u_1, v_1 \ldots$ nach der Zeit dagegen sind gleich den durch die Massen dividirten Kräften. Die Kräfte aber sind blos abhängig von der relativen Lage sämmtlicher Atome des Moleküls, also von den Grössen $\xi_1, \eta_1 \ldots \zeta_{r-1}$. Die Grössen $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_{3r}$ sind also blos Functionen von $\xi_1, \eta_1 \ldots \zeta_{r-1}$. Aus den Differentialgleichungen (3) können, wenn die Werthe der $6r-3$ Variablen $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ zur Zeit t gegeben sind, die Werthe derselben Variabeln zur Zeit $t+\delta t$ berechnet werden. Diese Werthe zur Zeit $t+\delta t$ sollen mit $\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r$ bezeichnet werden. Für alle Mole-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

küle, für welche die Werthe der den Zustand bestimmenden Variablen $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ zur Zeit t zwischen gewissen unendlich nahen Grenzen lagen, werden sie auch zur Zeit $t+\partial t$ zwischen gewissen andern unendlich nahen Grenzen liegen, und zwar wollen wir annehmen, wenn ihre Werthe zur Zeit t zwischen den Grenzen (A) lagen, sollen sie zur Zeit $t+\partial t$ zwischen den Grenzen:

(B) ξ'_1 und $\xi'_1+d\xi'_1$, η'_1 und $\eta'_1+d\eta'_1 \ldots w'_r$ und $w'_r+dw'_r$

liegen. Die Werthe von $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ können dabei ganz willkürlich gewählt werden; diese Variabeln sind also als independent zu betrachten; $\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r$ dagegen können in Folge der Bewegungsgleichungen (3) als Functionen von $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ bestimmt werden.

Es ist daher nach einer bekannten Formel das Product:

$$(4) \qquad d\xi'_1 d\eta'_1 \ldots dw'_r = d\xi_1 d\eta_1 \ldots dw_r \cdot \Sigma \pm \frac{\partial \xi'_1}{\partial \xi_1} \cdot \frac{\partial \eta'_1}{\partial \eta_1} \cdot \ldots \frac{\partial w'_r}{\partial w_r}.$$

Wählen wir nun ∂t unendlich klein; dann werden auch $\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r$ nur unendlich wenig von $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ verschieden sein. Um dies auszudrücken, wollen wir setzen:

$$\xi'_1 = \xi_1 + \partial\xi_1, \quad \eta'_1 = \eta_1 + \partial\eta_1 \ldots w'_r = w_r + \partial w_r,$$

wobei $\partial\xi_1, \partial\eta_1 \ldots \partial w_r$ unendlich klein und wieder Functionen unserer independenten Variabeln $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ sind. Es wird dann

$$\frac{\partial \xi'_1}{\partial \xi_1} = 1 + \frac{\partial \partial \xi_1}{\partial \xi_1}, \quad \frac{\partial \xi'_1}{\partial \eta_1} = \frac{\partial \partial \xi_1}{\partial \eta_1}, \quad \frac{\partial \eta'_1}{\partial \eta_1} = 1 + \frac{\partial \partial \eta_1}{\partial \eta_1} \text{ u. s. w.}$$

und

$$(5) \qquad \Sigma \pm \frac{\partial \xi'_1}{\partial \xi_1} \cdot \frac{\partial \eta'_1}{\partial \eta_1} \cdot \ldots \frac{\partial w'_r}{\partial w_r} = 1 + \frac{\partial \partial \xi'_1}{\partial \xi_1} + \frac{\partial \partial \eta'_1}{\partial \eta_1} + \ldots + \frac{\partial \partial w'_r}{\partial w_r}.$$

In der letzten Formel wurden die höheren Potenzen von $\partial\xi_1, \partial\eta_1 \ldots$ vernachlässigt. In der That zeigt eine leichte Überlegung, dass dieselben auf das Endresultat ohne Einfluss sind. Aus den Bewegungsgleichungen (3) folgt aber:

$$\partial\xi_1 = \varkappa_1 \partial t, \quad \partial\eta_1 = \varkappa_2 \partial t \ldots \partial w_r = \lambda_3 \partial t.$$

Bei Bildung der partiellen Differentialquotienten $\frac{\partial \partial \xi_1}{\partial \xi_1}$, $\frac{\partial \partial \eta_1}{\partial \eta_1} \ldots$ sind $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ die independenten Variablen, ∂t aber

ist eine Constante (denn der Grösse ∂t wurde ein für allemal ein constanter Werth ertheilt, der selbstverständlich von $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ unabhängig ist). Da zudem in $\varkappa_1, \varkappa_2 \ldots \varkappa_{3r-3}$ die Variabeln $\xi_1, \eta_1 \ldots \zeta_{r-1}$ und in $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_{3r}$ die Variabeln $u_1, v_1 \ldots w_r$ nicht enthalten sind, so hat man:

$$\frac{\partial \partial \xi_1}{\partial \xi_1} = \frac{\partial \partial \eta_1}{\partial \eta_1} = \ldots = \frac{\partial \partial w_r}{\partial w_r} = 0,$$

daher nach Gleichung (5):

$$\Sigma \pm \frac{\partial \xi'_1}{\partial \xi_1} \cdot \frac{\partial \eta'_1}{\partial \eta_1} \ldots \frac{\partial w'_r}{\partial w_r} = 1$$

und nach Gleichung (4):

$$d\xi'_1 d\eta'_1 \ldots dw'_r = d\xi_1 d\eta_1 \ldots dw_r \qquad (6)$$

Die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren Zustand zur Zeit $t+\partial t$ zwischen den Grenzen B liegt, erhält man, indem man in die Formel (2) $\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r$ statt $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ und $d\xi'_1, d\eta'_1 \ldots dw'_r$ statt $d\xi_1, d\eta_1 \ldots dw_r$ substituirt. Dieselbe ist also gleich

$$f_1(\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r) d\xi'_1 \, d\eta'_1 \ldots dw'_r$$

oder mit Berücksichtigung der Gleichung (6)

$$f_1(\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r) \cdot d\xi_1 \, d\eta_1 \ldots dw_r. \qquad (7)$$

Nun wissen wir aber, dass zur Zeit $t+\partial t$ genau die Zustände derjenigen Moleküle zwischen den Grenzen (B) liegen, deren Zustände zur Zeit t zwischen den Grenzen (A) lagen. Der Ausdruck (7) muss also gleich sein der Zahl der Moleküle, deren Zustand zur Zeit t zwischen den Grenzen (A) lag, also nach Formel (1) gleich $f(\xi_1, \eta_1 \ldots w_r) d\xi_1 \, d\eta_1 \ldots dw_r$. Dividirt man durch das Product aller Differentiale, so ergibt sich:

$$f_1(\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r) = f(\xi_1, \eta_1 \ldots w_r). \qquad (8)$$

Diese Gleichung bestimmt die Function f_1, sobald uns die Function f gegeben ist, d. h. sie lehrt uns die Vertheilung der Zustände zur Zeit $t+\partial t$ kennen, sobald dieselbe zur Zeit t gegeben ist. Nehmen wir an, man hätte, was immer für Werthe man den independenten Variabeln $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ ertheilen mag, immer die Gleichung:

$$f(\xi_1, \eta_1 \ldots w_r) = f(\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r), \qquad (9)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

so wäre auch in Folge der Gleichung (8)

$$f_1(\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r) = f(\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r);$$

es wären also, da, wenn man den $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ alle möglichen Werthe ertheilt, auch $\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r$ alle möglichen Werthe durchlaufen, die beiden Functionen f und f_1 identisch für alle Werthecombinationen der darin enthaltenen Variabeln; d. h. die Vertheilung der Zustände zur Zeit $t+\delta t$ wäre identisch mit der Vertheilung der Zustände zur Zeit t. Ist also die Gleichung (9) erfüllt, so ändert sich die Vertheilung der Zustände während des Zeitmoments δt durch die Bewegung der Atome in den Molekülen nicht. In der Gleichung (9) sind die Variabeln $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ independent, ihre Werthe können also willkürlich gewählt werden; $\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r$ aber sind die Werthe, welche jene Variabeln zur Zeit $t+\delta t$ in Folge der Bewegungsgleichungen (3) annehmen, wenn sie zur Zeit t die Werthe $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ hatten; sind also in Folge der Gleichungen (3) Functionen von $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$.

Wir wollen uns nun aus den Integralen der Bewegungsgleichungen (3) die Zeit eliminirt denken, so bleiben uns noch Gleichungen zwischen den Variabeln $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ und den Integrationsconstanten übrig, die wir in die Form bringen können:

$$\varphi_1(\xi_1, \eta_1 \ldots w_r) = a_1, \ \varphi_2(\xi_1, \eta_1 \ldots w_r) = a_2 \text{ u. s. f.},$$

wobei $a_1, a_2 \ldots$ die Integrationsconstanten sind. Da diese Gleichungen die Zeit nicht mehr enthalten, so bleiben die Functionen $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$ in Folge der Bewegungsgleichungen (3) für alle Zeiten constant. Es ist also:

$$\varphi_1(\xi_1, \eta_1 \ldots w_r) = \varphi_1(\xi'_1, \eta'_1 \ldots w'_r), \ \varphi_2(\xi_1, \eta_1 \ldots w_r) = \varphi_2(\xi'_1 \eta'_1 \ldots w'_r) \text{ u. s. f.}$$

Wenn daher f blos Function der φ ist, so ist die Gleichung (9) erfüllt, da sich keines der φ während der Zeit δt verändert; es ändert sich also nach dem früher bewiesenen die Vertheilung der Zustände unter den Molekülen in Folge der Bewegung der Atome von der Zeit t bis zur Zeit $t+\delta t$ nicht. Da sie also zur Zeit $t+\delta t$ dieselbe wie zur Zeit t ist, so gilt dasselbe auch von $t+\delta t$ bis $t+2\delta t$ und aus demselben Grunde auch von $t+2\delta t$ bis $t+3\delta t$ u. s. w. Es gilt also allgemein für alle Zeiten [1].

[1] Man überzeugt sich leicht, dass auch umgekehrt, wenn die Zustandsvertheilung so beschaffen sein soll, dass sie durch die Bewegung der Atome

2. Zusammenstösse der Moleküle.

Nachdem wir die Bewegung der Atome in den Molekülen discutirt haben, wollen wir zur Betrachtung der Zusammenstösse der Moleküle übergehen. Wir wollen annehmen, zu irgend einem Zeitmomente t sei

$$dN = f(\varphi_1, \varphi_2 \ldots) . d\xi_1 \; d\eta_1 \ldots dw_r \qquad (10)$$

die Zahl der Moleküle der Gasart G in der Volumeinheit, deren Zustände zwischen den Grenzen (A) liegen. Eine ganz analoge Formel gelte für die übrigen Gasarten. Wir wissen, dass diese zur Zeit t angenommene Zustandsvertheilung durch die Bewegung der Atome in den Molekülen nicht verändert wird. Wir wollen jetzt untersuchen, unter welchen Bedingungen sie auch durch die Zusammenstösse der Moleküle nicht verändert wird. Das eine der zusammenstossenden Moleküle soll der Gasart G angehören. Die Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten seiner Atome sollen wie früher bezeichnet werden. Die Coordinaten seines Schwerpunktes bezüglich dreier fix im Raume gelegter Coordinatenaxen sollen x, y, z heissen. Das 2. der zusammenstossenden Moleküle wird im Allgemeinen einer andern Gasart (der Gasart G^*) angehören, von der N^* Moleküle mit je r^* Atomen in der Volumeinheit sein mögen. Da die Zustandsvertheilung unter den Molekülen der Gasart G^* zur Zeit t durch

---

in den Molekülen nicht verändert wird, f die Variabeln $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ blos in soweit sie in den φ stecken, enthalten darf, wobei unter den φ alle Functionen der $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ zu verstehen sind, welche gleich einer Constanten gesetzt, die Bewegungsgleichungen (3) befriedigen. Da wir jedoch diesen umgekehrten Satz nicht benöthigen werden, so füge ich seinen Beweis blos als Anmerkung bei. Die Annahme, f enthalte $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ nicht blos in soweit sie in den φ stecken, ist gleichbedeutend mit der Annahme, f ändere seinen Werth auch, wenn alle φ constant bleiben, d. h. auch, wenn durch die Veränderungen von $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ fortwährend die Differentialgleichungen (3) befriedigt werden. Unter dieser Annahme würde daher die Gleichung (9) nicht für beliebige Werthecombinationen der $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ erfüllt sein. Es würde daher in Folge der Gleichung (8) die Function f_1 mit f nicht für alle Werthecombinationen der Variabeln identisch sein, d. h. die Zustandsvertheilung bliebe nicht ungeändert.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

eine der Formel (10) vollkommen analoge gegeben sein soll, so werden zu jener Zeit von diesen N^* Molekülen:

$$(11) \qquad dN^* = f^*(\varphi^*_1, \varphi^*_2 \ldots) . d\xi^*_1 \; d\eta^*_1 \ldots dw^*_{r^*}$$

Moleküle so beschaffen sein, dass für dieselben $\xi^*_1, \eta^*_1 \ldots w^*_{r^*}$ zwischen den Grenzen:

$$(C) \quad \xi^*_1 \text{ u. } \xi^*_1 + d\xi^*_1, \; \eta^*_1 \text{ u. } \eta^*_1 + d\eta^*_1 \ldots w^*_{r^*} \text{ u. } w^*_{r^*} + dw^*_{r^*}$$

liegen. Die Buchstaben f^*, φ^*, ξ^*, η^*, ζ^* bedeuten dabei für die Moleküle der Gasart G^*, was die entsprechenden Buchstaben ohne Sternchen für die Moleküle der Gasart G bedeuteten. Die Coordinaten des Schwerpunkts des 2. unserer zusammenstossenden Moleküle bezüglich der fixen Axen sollen x^*, y^*, z^* heissen. Es wird die Übersichtlichkeit der Formeln sehr erhöhen, wenn wir ausserdem noch eine homogenere Bezeichnung anwenden. Wir wollen $3r + 3r^* = s$ setzen, und die durch folgende Gleichungen definirten Grössen p und q einführen:

$$\begin{gathered} p_1 = \xi_1, \; p_2 = \eta_1, \; p_3 = \zeta_1, \; p_4 = \xi_2 \ldots p_{3r-3} = \zeta_{r-1}; \\ p_{3r-2} = \xi^*_1, \; p_{3r-1} = \eta_1{}^* \ldots p_{s-6} = \zeta^*_{r^*-1}; \\ (12) \qquad p_{s-5} = x^* - x, \quad p_{s-4} = y^* - y, \; p_{s-3} = z^* - z; \\ q_1 = u_1, \; q_2 = v_1, \; q_3 = w_1, \; q_4 = u_2 \ldots q_{3r} = w_r; \\ q_{3r+1} = u^*_1, \; q_{3r+2} = v^*_1 \ldots q_s = w^*_{r^*}. \end{gathered}$$

So lange sich beide Moleküle nicht über eine gewisse Grenze genähert haben, üben sie keine Wirkung auf einander aus, sind also sowohl $\xi_1, \eta_1 \ldots w_r$ als auch $\xi^*_1, \eta^*_1 \ldots w^*_{r^*}$ durch Differentialgleichungen von der Form der Gleichungen (3) bestimmt. Erst von dem Momente an, wo sie sich bis über eine gewisse Grenze genähert haben, beginnt die Wechselwirkung zwischen beiden Molekülen. Von da an werden also die Kräfte, welche auf die Atome des ersten Moleküls wirken, auch abhängen von der Lage der Atome des 2. Moleküls und umgekehrt. Wir wollen den Moment, wo die Wechselwirkung zwischen beiden Molekülen beginnt, als den Moment des Beginnes des Zusammenstosses, den, wo dieselbe wieder aufhört, als das Ende des Zusammenstosses der Moleküle bezeichnen, ohne dass natürlich dabei an einen Stoss elastischer Körper zu denken ist. Während des Zusammenstosses sind also die Kräfte, welche auf jedes Atom wir-

ken, Functionen der relativen Lage sämmtlicher Atome beider Moleküle, also Functionen sämmtlicher mit p bezeichneter Grössen; denn man überzeugt sich leicht, dass durch diese Grössen die relative Lage aller Atome beider Moleküle bestimmt ist. Während des Zusammenstosses treten also an die Stelle der Bewegungsgleichungen (3) folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dp_1}{dt} &= \rho_1, \quad \frac{dp_2}{dt} = \rho_2 \ldots \frac{dp_{s-3}}{dt} = \rho_{s-3}; \\ \frac{dq_1}{dt} &= \sigma_1, \quad \frac{dq_2}{dt} = \sigma_2 \ldots \frac{dq_s}{dt} = \sigma_s. \end{aligned} \tag{13}$$

Dabei sind die Differentialquotienten der Coordinaten blos Functionen der Geschwindigkeiten, also die blos Functionen der q; die Differentialquotienten der Geschwindigkeiten aber sind blos Functionen der Coordinaten, also die σ blos Functionen der p. Es fragt sich nun zunächst, wodurch der Beginn und das Ende eines Zusammenstosses charakterisirt sein werden. Wir könnten da annehmen, der Beginn der Wechselwirkung, also des Zusammenstosses sei dadurch charakterisirt, dass sich die Schwerpunkte beider Moleküle bis über eine gewisse Grenze nahe kommen. Es ist aber klar, dass diese Annahme nicht allgemein genug wäre. Der Moment des Beginnes der Wechselwirkung wird offenbar nicht blos von der Entfernung der Schwerpunkte, sondern auch von der Position der Atome gegen den Schwerpunkt abhängen. Wir wollen daher, um die grösste Allgemeinheit zu erzielen, voraussetzen, dass die Wechselwirkung beider Moleküle beginne, wenn eine gewisse Function der relativen Lage sämmtlicher Atome (also der p), $F(p_1, p_2 \ldots p_{s-3})$, gleich einer gewissen Constanten b wird. Es ist ersichtlich, dass diese Voraussetzung jede überhaupt denkbare Bedingung des Beginnes des Zusammenstosses als speciellen Fall enthält. Nach dem Beginne des Zusammenstosses wird jene Function F grösser (oder kleiner) als b werden, endlich, da beide Moleküle nicht immer beisammen bleiben können, ein Maximum erreichen, dann wieder abnehmen, bis sie wieder gleich b geworden ist. In dem Momente, wo $F=b$ geworden ist, hört die Wechselwirkung beider Moleküle wieder auf. Denn die Gleichung $F=b$ soll immer die Zustände, in denen noch Wechselwirkung stattfindet, von

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

denen, wo keine mehr stattfindet, trennen. Es ist diese Scheidung in der Natur allerdings ohne Zweifel keine so strenge; allein die Rechnung macht eine strenge Scheidung nothwendig. Man kann ja zu dem Falle der Natur immer übergehen, indem man die Wechselwirkung kurz nach Beginn und vor dem Ende des Zusammenstosses als sehr klein annimmt. Die Wechselwirkung vor dem Beginne und nach dem Ende des Zusammenstosses aber ist so unmerklich, dass sie ohne Fehler gleich Null gesetzt werden kann. Es fragt sich nun zuvörderst, wie viele Zusammenstösse während einer gewissen Zeit in der Volumeinheit so geschehen, dass dabei sämmtliche, den Zustand der zusammenstossenden Moleküle bestimmenden Grössen zwischen gewissen Grenzen eingeschlossen sind. Die Anzahl der Moleküle der Gasart G in der Volumeinheit, deren Zustände im Zeitmomente t innerhalb der Grenzen (A) liegen, ist die durch die Gleichung (10) bestimmte Grösse dN. Legen wir durch den Schwerpunkt eines dieser Moleküle drei den fixen Axen parallele Coordinatenaxen, so liegt der Inbegriff aller Raumpunkte, deren Coordinaten bezüglich dieser neuen Axen zwischen

$$(D)\quad p_{s-5} \text{ u. } p_{s-5}+dp_{s-5},\ p_{s-4} \text{ u. } p_{s-4}+dp_{s-4},\ p_{s-3} \text{ u. } p_{s-3}+dp_{s-3}$$

liegen, in einem Parallelepiped vom Volumen $dp_{s-5}.\ dp_{s-4}.\ dp_{s-3}$. Die Anzahl der Moleküle der Gasart G^*, deren Schwerpunkt in dem Zeitmomente t in jenem Parallelepiped liegt und deren Zustände zugleich zwischen den Grenzen (C) liegen, ist:

$$dp_{s-5}.\ dp_{s-4}.\ dp_{s-3}.\ dN^* = f^*(\varphi^*_1.\ \varphi^*_2 \ldots)\ d\xi^*_1.\ d\eta^*_1 \ldots dw^*_{r^*}.$$
$$dp_{s-5}\ dp_{s-4}.\ dp_{s-3}.$$

Dieser Ausdruck, mit dN multiplicirt, liefert die Anzahl der Molekülpaare in der Volumeinheit, welche zur Zeit t folgende Bedingungen erfüllen: 1. Das eine Molekül gehört der Gasart G an und sein Zustand liegt zwischen den Grenzen (A). 2. Das andere Molekül gehört der Gasart G^* an und sein Zustand liegt zwischen den Grenzen (C). 3. Die Differenzen der Schwerpunktscoordinaten $(p_{s-5},\ p_{s-4},\ p_{s-3})$ liegen zwischen den Grenzen (D). (Wir betrachten dabei ein Molekülpaar als in einem Raume liegend, wenn der Schwerpunkt des Moleküls von der Gasart G sich in jenem Raume befindet.) Diese Anzahl heisse dm; dann ist also:

$$dm = dp_{s-5} \cdot dp_{s-4} \cdot dp_{s-3} \cdot dN \cdot dN^* = f(\varphi_1, \varphi_2 \ldots) \cdot f^*(\varphi^*_1, \varphi^*_2 \ldots) \cdot d\xi_1\, d\eta_1 \ldots dw_r\, d\xi^*_1\, d\eta^*_1 \ldots dw^*_{r^*}\, dp_{s-5}\, dp_{s-4}\, dp_{s-3}.$$

Machen wir in dieser Formel von den Bezeichnungen (12) Gebrauch, so ergibt sich:

$$dm = f(\varphi_1, \varphi_2 \ldots) \cdot f^*(\varphi^*_1, \varphi^*_2 \ldots) \cdot dp_1 \cdot dp_2 \ldots dp_{s-3} \cdot dq_1 \cdot dq_2 \ldots dq_s.$$

Wir wollen hier noch statt einer der Grössen p, z. B. statt p_{s-3} die Variable $b = F(p_1, p_2 \ldots p_{s-3})$ einführen. Wir haben dann

$$dp_{s-3} = \frac{db}{\frac{\partial F}{\partial p_{s-3}}}; \text{ daher}$$

$$dm = \frac{1}{\frac{dF}{\partial p_{s-3}}} f(\varphi_1, \varphi_2 \ldots) \cdot f^*(\varphi^*_1, \varphi^*_2 \ldots) \cdot dp_2 \cdot dp_3 \ldots dp_{s-4} \cdot dq_1 \cdot dq_2 \ldots dq_s\, db.$$

Dies ist zur Zeit t die Anzahl der Molekülpaare in der Volumeinheit, für welche

$$\begin{array}{l} p_1, p_2 \ldots p_{s-4} \text{ zwischen } p_1 \text{ u. } p_1 + dp_1 \ldots p_{s-4} \text{ u. } p_{s-4} + dp_{s-4} \\ q_1, q_2 \ldots q_s \text{ zwischen } q_1 \text{ und } q_1 + dq_1 \ldots q_s \text{ und } q_s + dq_s \end{array} \quad (E)$$

und $F(p_1, p_2 \ldots p_{s-3})$ zwischen b—db und b liegt. Bezeichnet man mit dt die Zeit, welche nothwendig ist, damit F von b—db bis b wachse, so ist dm auch die Zahl der Molekülpaare, welche in der Volumeinheit während der Zeit dt so zusammenstossen, dass bei Beginn des Zusammenstosses die p und q zwischen den Grenzen (E) liegen, während p_{s-3} durch die den Beginn charakterisirende Gleichung:

$$F(p_1, p_2 \ldots p_{s-3}) = b \quad (14)$$

bestimmt ist. Während der Zeit dt wächst p_1 um $\rho_1 dt$, p_2 um $\rho_2 dt \ldots$ daher F um $\left(\frac{\partial F}{\partial p_1}\rho_1 + \frac{\partial F}{\partial p_2}\rho_2 + \ldots + \frac{\partial F}{\partial p_{s-3}}\rho_{s-3}\right) dt$. Der Zuwachs von F soll gleich db sein; man hat also: $db = \varepsilon dt$, wobei

$$\varepsilon = \frac{\partial F}{\partial p_1}\rho_1 + \frac{\partial F}{\partial p_2}\rho_2 + \ldots + \frac{\partial F}{\partial p_{s-3}}\rho_{s-3}$$

ist. Substituirt man diesen Werth in den letzten Ausdruck für dm und setzt zur Abkürzung

$$\omega = \frac{\varepsilon}{\frac{\partial F}{\partial p_{s-3}}}, \quad (15)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

so erhält man:

$$(16)\qquad dm = f(\varphi_1, \varphi_2 \ldots) \cdot f^*(\varphi^*_1, \varphi^*_2 \ldots) \cdot \omega \cdot dp_1 dp_2 \ldots dp_{s-4} \, dq_1 dq_2 \ldots dq_s dt$$

für die Anzahl der Zusammenstösse, welche während der Zeit dt in der Volumeinheit, so geschehen, dass zu Beginn die Bedingungen (E) erfüllt sind. p_{s-3} ist im Momente des Zusammenstosses durch die Gleichung (14) bestimmt, in der b die den Beginn des Zusammenstosses charakterisirende Constante ist. Im Momente des Endes des Zusammenstosses werden die Variabeln p und q im allgemeinen ganz andere Werthe haben. Wir wollen diese andern Werthe mit den entsprechenden grossen Buchstaben bezeichnen. Die Variabeln sollen, wenn sie im Momente des Beginnes des Zusammenstosses zwischen den Grenzen (E) lagen, im Momente des Endes desselben zwischen den Grenzen:

$$(F)\qquad \begin{array}{l} P_1 \text{ u. } P_1 + dP_1,\ P_2 \text{ u. } P_2 + dP_2 \ldots P_{s-4} \text{ u. } P_{s-4} + dP_{s-4} \\ Q_1 \text{ u. } Q_1 + dQ_1,\ Q_2 \text{ u. } Q_2 + dQ_2 \ldots Q_s \text{ u. } Q_s + dQ_s \end{array}$$

liegen; p_{s-3} ist wieder durch die Gleichung (14) bestimmt. Es erhellt unmittelbar aus den Bewegungsgleichungen, dass, wenn umgekehrt die Variabeln bei Beginn des Zusammenstosses zwischen den Grenzen (F) lagen, sie zu Ende desselben zwischen den Grenzen (E) liegen werden. Die Anzahl der Zusammenstösse, welche während der Zeit dt in der Volumeinheit so geschehen, dass bei Beginn derselben die Werthe der Variabeln zwischen den Grenzen (F) liegen, soll dM heissen. Es werden dann die Werthe der Variabeln durch die betrachtete Gattung von Zusammenstössen dmmal von $p_1, p_2 \ldots q_s$ in $P_1, P_2 \ldots Q_s$ und dMmal von $P_1, P_2 \ldots Q_s$ in $p_1, p_2 \ldots q_s$ übergeführt. Es würde also, wenn die Gleichung $dm = dM$ für alle Molekülpaare und alle Werthcombinationen der Variabeln bestünde, die zur Zeit t angenommene Zustandsvertheilung unter den Molekülen auch durch die Zusammenstösse nicht verändert. Wir wollen sehen, wie die Function f beschaffen sein muss, damit die Gleichung $dm = dM$ für alle Molekülpaare gelte. Die Zahl dM wird durch eine der Gleichung (16) vollkommen analoge Formel bestimmt.

Nur ist darin statt p, q überall P, Q zu setzen. Es soll dadurch φ in Φ und ω in Ω übergehen. Dann ist

$$dM = f(\Phi_1, \Phi_2 \ldots).\, f^*({\Phi^*}_1, {\Phi^*}_2 \ldots).\, \Omega.\, dP_1 dP_2 \ldots dP_{s-4}.\, dQ_1 dQ_2 \ldots dQ_s dt. \tag{17}$$

Da die Werthe von p und q mit P und Q durch Differentialgleichungen verknüpft sind, so wollen wir den Vorgang des Zusammenstosses von einem Zeitdifferential zum nächsten fortschreitend verfolgen. Beginnen wir von demjenigen Zeitmomente t, wo $F=b$ war und die Variabeln zwischen den Grenzen (E) lagen. Nach Verlauf der sehr kleinen Zeit ∂t soll $F=b+\partial b$ geworden sein. Zur Zeit $t+\partial t$ sollen

$p_1, p_2 \ldots$ zwischen p'_1 u. $p'_1+dp'_1$, p' u. p'_2+dp'

$q_1, q_2 \ldots$ zwischen q'_1 u. $q'_1+dq'_1$, q'_2 u. $q'_2+dq'_2$..

liegen. $p'_1, p'_2 \ldots$ sind nur wenig von $p_1, p_2 \ldots$ verschieden; wir wollen daher setzen:

$$p'_1 = p_1 + \partial p_1,\ p'_2 = p_2 + \partial p_2 \ldots\ q'_1 = q_1 + \partial q_1,\ q'_2 = q_2 + \partial q_2 \ldots$$

Dann ist wegen der Gleichungen (13) und wegen $\partial t = \frac{\partial b}{-}$

$$\partial p_1 = \frac{\rho_1}{\varepsilon}\partial b,\ \partial p_2 = \frac{\rho_2}{\varepsilon}\partial b \ldots \partial q_1 = \frac{\sigma_1}{\varepsilon}\partial b,\ \partial q_2 = \frac{\sigma_2}{\varepsilon}\partial b \ldots \tag{18}$$

Es wird das Product $dp'_1 dp'_2 \ldots dp'_{s-4}\ dq'_1 \ldots dq'$ wieder durch die Functionaldeterminante bestimmt

$$dp'_1 dp'_2 \ldots dp'_{s-4} dq'_1 \ldots dq'_s = dp_1 dp_2 \ldots dp_{s-4} dq_1 \ldots dq_s \cdot \Sigma \pm \frac{\partial' p'_1}{\partial p_1} \cdot \frac{\partial' p'_2}{\partial p_2} \cdots \frac{\partial' q'_s}{\partial q_s}.$$

Hiebei ist zu bemerken, dass die Werthe unserer Variabeln bis auf p_{s-3} im Momente des Beginnes des Zusammenstosses ganz beliebig sein können, also $p_1, p_2 \ldots p_{s-4}, q_1, q_2 \ldots q_s$ als independent zu betrachten sind. Nur p_{s-3} ist in Folge der Gleichung (14) als Function von $p_1, p_2 \ldots p_{s-4}$ zu betrachten. Es wurden deshalb die partiellen Differentialquotienten durch das Zeichen ∂' angezeigt, um auszudrücken, dass bei ihrer Bildung p_{s-3} als Function der übrigen p zu betrachten ist. Das Zeichen ∂ drückt eine partielle Differentiation aus, bei der auch p_{s-3} als independent zu betrachten ist. Mit Vernachlässigung von unendlich kleinem höherer Ordnung hat man zunächst:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$\Sigma \pm \frac{\partial' p'_1}{\partial p_1} \cdot \frac{\partial' p'_2}{\partial p_2} \cdots \frac{\partial' q'_s}{\partial q_s} = 1 + \frac{\partial' \delta p_1}{\partial p_1} + \frac{\partial' \delta p_2}{\partial p_2} + \cdots \frac{\partial' \delta p_{s-4}}{\partial p_{s-4}} + \\ + \frac{\partial' \delta q_1}{\partial q_1} + \cdots \frac{\partial' \delta q_s}{\partial q_s}.$$

Betrachtet man δb als eine reine Constante, so ergibt sich aus den Gleichungen (18):

$$\frac{\partial' \delta p_1}{\partial p_1} = \rho_1 \delta b \frac{\partial' \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}{\partial p_1} = \rho_1 \delta b \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}{\partial p_1} + \frac{\partial \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}{\partial p_{s-3}} \cdot \frac{\partial p_{s-3}}{\partial p_1} \right];$$

also wegen $\dfrac{\partial p_{s-3}}{\partial p_1} = - \dfrac{\dfrac{\partial F}{\partial p_1}}{\dfrac{\partial F}{\partial p_{s-3}}}$

$$\frac{\partial' \delta p_1}{\partial p_1} = \frac{\rho_1 \delta b}{\varepsilon^2} \left[- \frac{\partial^2 F}{\partial p_1^2} \rho_1 - \frac{\partial^2 F}{\partial p_1 \partial p_2} \rho_2 - \cdots - \frac{\partial^2 F}{\partial p_1 \partial p_{s-3}} \rho_{s-3} + \right. \\ \left. + \frac{\dfrac{\partial F}{\partial p_1}}{\dfrac{\partial F}{\partial p_{s-3}}} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial p_1 \partial p_{s-3}} \rho_1 + \frac{\partial^2 F}{\partial p_2 \partial p_{s-3}} \rho_2 + \cdots \frac{\partial^2 F}{\partial p_{s-3}^2} \rho_{s-3} \right) \right].$$

Ebenso erhält man

$$\frac{\partial' \delta q_1}{\partial q_1} = \sigma_1 \delta b \frac{\partial' \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}{\partial q_1} = - \frac{\sigma_1 \delta b}{\varepsilon^2} \left(\frac{\partial F}{\partial p_1} \cdot \frac{\partial \rho_1}{\partial q_1} + \frac{\partial F}{\partial p_2} \cdot \frac{\partial \rho_2}{\partial q_1} + \cdots \frac{\partial F}{\partial p_{s-3}} \cdot \frac{\partial \rho_{s-3}}{\partial q_1} \right).$$

Ähnliche Ausdrücke ergeben sich für die partiellen Differentialquotienten der übrigen δp und δq. Summirt man dieselben, so erhält man nach einer zwar etwas weitläufigen Rechnung, die aber nicht die mindeste Schwierigkeit darbietet:

$$\frac{\partial' \delta p_1}{\partial p_1} + \frac{\partial' \delta p_2}{\partial p_2} + \cdots + \frac{\partial' \delta q_s}{\partial q_s} = - \frac{\delta \omega}{\omega},$$

wobei $\delta \omega$ der gesammte Zuwachs ist, den die Grösse

$$\omega = \frac{\varepsilon}{\dfrac{\partial F}{\partial p_{s-3}}} = \frac{1}{\dfrac{\partial F}{\partial p_{s-3}}} \left(\frac{\partial F}{\partial p_1} \rho_1 + \frac{\partial F}{\partial p_2} \rho_2 + \cdots + \frac{\partial F}{\partial p_{s-3}} \rho_{s-3} \right)$$

während der Zeit $\partial t = \frac{\partial b}{\varepsilon}$ erfährt. Es ist also

$$dp'_1 dp'_2 \ldots dq'_s = dp_1 dp_2 \ldots dq_s \left(1 - \frac{\partial\omega}{\omega}\right) = dp_1 dp_2 \ldots dq_s \frac{\omega}{\omega'},$$

wenn $\omega' = \omega + \partial\omega$ der Werth von ω zur Zeit $t + \partial t$ ist. In derselben Weise findet man, wenn zur Zeit, wo F den Werth $b + 2\partial b$ hat, die Variabeln zwischen den Grenzen

$$p''_1 \text{ u. } p''_1 + dp''_1,\ p''_2 \text{ u. } p''_2 + dp''_2 \ldots q''_1 \text{ u. } q''_1 + dq''_1,$$
$$q''_2 \text{ u. } q''_2 + dq''_2 \ldots$$

liegen und ω den Werth ω'' hat,

$$\omega'' dp''_1 dp''_2 \ldots dq''_s = \omega' dp'_1 dp'_2 \ldots dq'_s = \omega dp_1 dp_2 \ldots dq_s.$$

Fährt man in dieser Weise zu schliessen fort, so gelangt man endlich zur Zeit, wo F wieder gleich b geworden ist, wo also der Zusammenstoss aufhört. Zu dieser Zeit liegen die Variabeln zwischen den Grenzen (F) und hat ω den Werth Ω; man gelangt also zur Gleichung:

$$\Omega dP_1 dP_2 \ldots dQ_s = \omega dp_1 dp_2 \ldots dq_s. \qquad (19)$$

Der durch diese Gleichung ausgedrückte Satz, der sich übrigens noch erweitern lässt, ist wegen seiner grossen Allgemeinheit bemerkenswerth. Um bei Ableitung desselben nicht die Stelle, wo F sein Maximum hat, passiren zu müssen, kann man sich jener Stelle von beiden Seiten nähern, statt den Zusammenstoss von seinem Beginne bis zu seinem Ende zu durchlaufen. Mit Berücksichtigung der Gleichungen (16), (17), und (19) reducirt sich die Relation $dm = dM$ auf

$$f(\varphi_1, \varphi_2 \ldots) \cdot f^*(\varphi^*_1, \varphi^*_2 \ldots) = f(\Phi_1, \Phi_2 \ldots) \cdot f^*(\Phi^*_1, \Phi^*_2 \ldots). \qquad (20)$$

Wir nehmen nun an, dass die auf die Atome wirksamen Kräfte eine Kraftfunction besitzen, d. h. eine Function, deren negativer Differentialquotient nach der x-Coordinate des 1. Atoms die auf das 1. Atom in der Richtung der x-Axe wirkende Kraft liefert u. s. f. Dann ist, so lange das 1. Atom mit keinem andern im Zusammenstosse begriffen ist, die Summe seiner gesammten lebendigen Kraft und Kraftfunction constant. Bezeichnen wir also diese Summe mit φ, so ist φ gleich einer Constanten a ein Integral der Bewegungsgleichungen des 1. Moleküls. Wenn wir daher f gleich einer Function von φ machen und die Zustands-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

vertheilung unter den Molekülen der übrigen Gasarten in analoger Weise wählen, so wird die Zustandsvertheilung nach dem im 1. Abschnitte bewiesenen, durch die Bewegung der Atome in den Molekülen nicht verändert. Bezeichnen wir nun mit φ und φ^* die Summe der lebendigen Kraft und Kraftfunction für das erste und zweite der zusammenstossenden Moleküle vor dem Zusammenstosse und mit Φ und Φ^*, die Werthe derselben Grössen nach dem Zusammenstosse, so ist, wie immer der Zusammenstoss beschaffen sein mag, $\varphi+\varphi^*=\Phi+\Phi^*$; die gesammte in beiden Molekülen enthaltene lebendige Kraft und Arbeit wird ja durch den Zusammenstoss nicht verändert. Setzen wir daher:

$$f=Ae^{-h\varphi}$$

und entsprechend

$$f^*=A^*e^{-h\varphi^*},$$

wobei A, A^* und h Constante sind, und nehmen an, dass die Zustandsvertheilung unter den Molekülen der übrigen Gasarten durch analoge Formeln bestimmt ist, so ist auch die Bedingung (20) für alle Zusammenstösse erfüllt; es wird also die Zustandsvertheilung auch durch die Zusammenstösse nicht verändert. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass die gemachten Schlüsse auch gelten, wenn beide zusammenstossenden Moleküle derselben Gasart angehören, was nur ein specieller Fall des eben betrachteten ist. Wir gelangen daher zu dem Resultate:

Wenn zu einer beliebigen Zeit t die Anzahl der Moleküle der Gasart G in der Volumeinheit, deren Zustand zwischen den Grenzen (A) liegt, gleich ist:

$$dN=Ae^{-h\varphi}d\xi_1 d\eta_1 \ldots d\zeta_{r-1}\, du_1 dv_1 \ldots dw_r \tag{21}$$

und die Zustandsvertheilung unter den Molekülen der übrigen Gasarten durch eine analoge Formel gegeben ist, so wird dieselbe weder durch die Bewegung der Atome in den Molekülen, noch durch die Zusammenstösse der Moleküle verändert; sie erhält sich also unverändert durch beliebige Zeit. Dabei ist φ die Summe der Kraftfunction und der gesammten lebendigen Kraft des Moleküls, h eine für alle Gasarten gleiche, A aber eine für die verschiedenen Gasarten verschiedene Constante. Die Constante h kann so gewählt werden, dass die gesammte im Gase enthaltene

lebendige Kraft, folglich auch seine Temperatur jeden beliebigen endlichen Werth erhält. Die Constanten A dagegen bestimmen die Dichte und das Mischungsverhältniss der Gase. Ist N die Anzahl der Moleküle der Gasart G in der Volumeinheit, so hat man

$$A=\frac{N}{\iint\ldots e^{-h\psi}d\xi_1 d\eta_1\ldots dw_r}; \qquad (22)$$

denn dN über alle möglichen Werthe der darin enthaltenen Variabeln integrirt, muss N liefern. Die durch die Formel (21) dargestellte Zustandsvertheilung erfüllt also alle Anforderungen, denen die wirkliche Zustandsvertheilung unter den Gasmolekülen zu genügen hat, und stellt man sie einmal unter den Gasmolekülen her, so wird sie durch die Zusammenstösse nicht mehr alterirt. Der Beweis dieses Satzes scheint mir vollkommen streng und von jeder Voraussetzung frei zu sein, die nicht auf mathematische Gewissheit, sondern blos auf grössere oder geringere Wahrscheinlichkeit Anspruch machen könnte. Dagegen ist mir der Beweis, dass diese Zustandsvertheilung die einzige ist, die durch die Zusammenstösse nicht verändert wird, bis jetzt noch nicht gelungen. Es ist jedoch dieser Umstand, dass ein und dasselbe Gas bei gleicher Temperatur und gleicher Dichte mehrerer Zustände fähig ist und dass es blos von den Anfangsbedingungen abhängt, welchen derselben es annimmt, a priori unwahrscheinlich und wird auch durch keinerlei Erfahrungen bestätigt.

Fügt man dem durch die Formel (21) gegebenen Werthe von dN noch einen Factor von der Formel $e^{\pm ku}$ bei, wobei u die Componente der Geschwindigkeit des Schwerpunkts in der Richtung der x-Axe ist, so erhält man das Wärmegleichgewicht in einem Gase, welches in der Richtung der x-Axe strömt. Auch eine Exponentielle, deren Exponent die gesammte, mit einer Constanten multiplicirte Flächengeschwindigkeit des Moleküls bezüglich einer fixen Ebene wäre, könnte als Factor zu dN hinzugefügt werden, ohne dass das Wärmegleichgewicht gestört würde. Dann würde sich aber das Gas nach verschiedenen Richtungen verschieden verhalten. Wir wollen nun die wichtigsten Consequenzen aus der gefundenen Vertheilungsweise der Zustände zu ziehen suchen. Bezeichnen wir die Kraftfunction der zwischen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

den Atomen eines Moleküls, so lange dasselbe nicht im Zusammenstoss mit irgend einem andern begriffen ist, wirksamen Kräfte mit χ und die Massen der Atome mit $m_1, m_2 \ldots m_r$, ihre Geschwindigkeiten mit $c_1, c_2 \ldots c_r$, so ist:

$$\varphi = \chi + \frac{m_1 c_1^2}{2} + \frac{m_2 c_2^2}{2} + \ldots + \frac{m_r c_r^2}{2};$$

daher nach Formel (21)

$$dN = Ae^{-h\left(\chi + \frac{m_1 c_1^2}{2} + \frac{m_2 c_2^2}{2} + \ldots\right)} d\xi_1 d\eta_1 \ldots dw_r. \tag{23}$$

Dieser Ausdruck zeigt zunächst die wichtige Thatsache, dass die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände eines Moleküls gar nicht abhängt von der Natur der übrigen Moleküle, mit denen dasselbe zusammenstösst, sondern blos von der die Temperatur bestimmenden Constante h, welche für alle in Wechselwirkung stehenden Moleküle im Zustande des Wärmegleichgewichts denselben Werth haben muss. Mittelst der Formel (23) können wir sofort den Mittelwerth jeder beliebigen Function der Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten der Atome unseres Moleküls durch einfache Quadraturen finden; sei nämlich X eine solche Function, $\bar{X}$ ihr Mittelwerth, so ist:

$$\bar{X} = \frac{1}{N}\int X dN, \tag{24}$$

wobei die Integration über alle möglichen Werthe der in dN enthaltenen Variabeln zu erstrecken ist. Enthält X nur die Geschwindigkeiten, so fällt χ ganz heraus und die Integration kann sofort ausgeführt werden. (Sie ist bezüglich jeder der Variabeln u, v, w von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken.) Enthält X auch die Coordinaten, so muss natürlich χ gegeben sein. Die Exponentielle im Ausdruck (23) ist unabhängig von der Richtung der Geschwindigkeiten, woraus folgt: Bei gegebener Position der Atome und Grösse ihrer Geschwindigkeiten, ist für jedes Atom jede Geschwindigkeitsrichtung im Raume gleich wahrscheinlich. Für die mittlere lebendige Kraft eines Atoms, z. B. des ersten, findet man durch Ausführung der Integrationen:

$$\frac{m_1}{2}\overline{c_1^2} = \frac{1}{N}\int \frac{m_1 c_1^2}{2} dN = \frac{3}{2h}.$$

Die mittlere lebendige Kraft ist also für alle Atome der in Wechselwirkung stehenden Moleküle gleich. Den Wärmezustand, welchen viele in Wechselwirkung stehende Atome annehmen, nennen wir den Zustand gleicher Temperatur; bei gleicher Temperatur ist also die mittlere lebendige Kraft jedes Atoms gleich; dieselbe kann als Mass der Temperatur betrachtet werden. Eine wichtige Consequenz ergibt sich aus dem Satze, dass bei gegebener relativer Lage und Geschwindigkeit aller Atome für jedes Atom jede Bewegungsrichtung im Raume gleich wahrscheinlich ist. Bezeichnen wir nämlich die Componenten der Geschwindigkeit des Schwerpunkts des Moleküls bezüglich der Coordinatenaxen mit u, v, w ohne Index, so ist

$$u = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2 + \ldots + m_r u_r}{m_1 + m_2 + \ldots + m_r};$$

v und w haben entsprechende Werthe. Unter der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung des Moleküls wollen wir die Gesammtmasse des ganzen Moleküls, multiplicirt mit dem halben Quadrate der Geschwindigkeit seines Schwerpunkts, also die Grösse

$$(m_1 + m_2 + \ldots m_r)\,\frac{u^2+v^2+w^2}{2} =$$

$$= \frac{(m_1 u_1 + m_2 u_2 \ldots)^2 + (m_1 v_1 + m_2 v_2 \ldots)^2 + (m_1 w_1 + m_2 w_2 \ldots)^2}{2(m_1 + m_2 + \ldots)}$$

verstehen. Wollen wir den Mittelwerth dieser Grösse nach der Formel (24) berechnen, so haben wir zu beachten, dass wegen der gleichen Wahrscheinlichkeit jeder Bewegungsrichtung eines Atoms $\frac{1}{N}\int u_p u_q dN$, wenn p und q verschieden sind, gleich Null, sonst aber gleich dem 3. Theile des Geschwindigkeitsquadrats des betreffenden Atoms ist. Es ist also

$$\frac{1}{N}\int (m_1 + m_2 + \ldots m_r)\frac{u^2+v^2+w^2}{2}\,dN = \frac{m_1}{2}\overline{c^2}_1 = \frac{m_2}{2}\overline{c^2}_2 = \ldots$$

Die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Moleküls ist also gleich der mittleren lebendigen Kraft jedes Atoms. Eine erste Consequenz dieses Satzes findet in der Erfahrung ihre Bestätigung. Da das Product der mittleren lebendigen

© Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Kraft der fortschreitenden Bewegung in die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit den Druck, die mittlere lebendige Kraft eines Atoms aber die Temperatur bestimmt, so folgt nämlich, dass bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur für alle Gase in der Volumeinheit gleichviel Moleküle sein müssen. Dagegen steht eine andere Consequenz mit der Erfahrung in Widerspruch. Nach unserem Satze müsste nämlich das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Drucke zu der bei constantem Volumen für Gase mit 2atomigen Molekülen 1·33 sein, wogegen dieses Verhältniss bei der atmosphärischen Luft 1·41 ist, woraus, wie Clausius zuerst nachwies, folgt, dass bei Luft, wenn man von innerer Arbeit absieht, die gesammte mittlere lebendige Kraft des Moleküls gleich der 1·63fachen mittleren lebendigen Kraft der progressiven Bewegung ist. Besteht daher das Molekül aus 2 Atomen und vertheilt sich die lebendige Kraft auf beide gleich, so ist die mittlere lebendige Kraft jedes Atoms nur 0·81 von der der fortschreitenden Bewegung. Ich halte es nicht für wahrscheinlich, dass ausser dem hier berechneten noch ein anderes Wärmegleichgewicht zwischen 2atomigen Gasmolekülen möglich ist und die Luftmoleküle aus irgend welcher Ursache immer ein anderes Wärmegleichgewicht annehmen. Eher dürfte die Erklärung dieser Nichtübereinstimmung darin zu suchen sein, dass sich die Gasmoleküle nicht im leeren Raume, sondern in einem widerstehenden Mittel (dem Äther) bewegen, an den sie ihre lebendige Kraft (durch Wärmestrahlung) abgeben würden, wenn derselbe nicht ebenfalls in gleich heftiger Wärmebewegung begriffen wäre. Sollte es sich also auch zeigen, dass sich Gasmoleküle nicht ganz, wie im leeren Raume fortschreitende Atomcomplexe verhalten, so scheint mir doch jeder Fortschritt in der Überwindung der mathematischen Schwierigkeiten, welche die Berechnung des Verhaltens solcher Atomcomplexe bietet, von der höchsten Wichtigkeit für die Erforschung der wahren Beschaffenheit der Gasmoleküle zu sein.